

0718762-1

На правах рукописи

СТРОГАНОВ ИЛЬЯ ВИКТОРОВИЧ

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ**

02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



**870038**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань- 2000

Работа выполнена в Казанской государственной  
архитектурно-строительной академии

Научный руководитель: доктор технических наук,  
старший научный сотрудник  
Белошенко Виктор Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Степанова А.И.  
доктор технических наук,  
профессор Стоянов О.В.


Ведущая организация: Самарский государственный технический университет

Защита состоится *«26» апреля* 2000 г. в *11<sup>30</sup>* часов на заседании диссертационного совета Д 063. 37.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, Казань, К.Маркса, 68 (корп.А, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан *«20» марта* 2000г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент



Н.А.Охотина

**Актуальность темы.** Одним из эффективных способов модификации, направленных на улучшение комплекса физико-механических характеристик полимеров, является введение в их структуру каркасных фрагментов, в том числе адамантана. Известно, что этот способ модификации обеспечивает не только повышение уровня свойств полимеров (термопластов, реактопластов), но и их сохранение при повышенных температурах.

Результаты ряда работ однозначно свидетельствуют об эффективности модификации эпоксидных полимеров (ЭП) фрагментами адамантана при использовании в реакциях получения эпоксидных олигомеров или отвердителей функциональных адамантансодержащих производных (ФПА) - повышается уровень когезионных, адгезионных свойств и теплостойкости ЭП.

Производство исходного продукта - адамантана освоено в опытно-промышленных условиях на Редькинском химическом заводе в количестве до 30 тонн в год. Наиболее активно ФПА: карбоновые (моно- и ди-) кислоты адамантана, амины, амиды и пр. осваиваются предприятиями, выпускающими медицинские препараты. Из них наиболее известен противогриппозный препарат ремантадин - солянокислая соль аминаоадамантана. Выпуск ряда производных освоен в опытно-лабораторных и опытно-промышленных условиях Волгоградским, Самарским, Уфимским и Киевским политехническими университетами. Среди ФПА наименее сложна технология получения карбоновых кислот и аминов адамантана, поэтому именно они представляют интерес в качестве модификаторов ЭП. Таким образом, литературные данные об эффективности модификации полимеров, в том числе эпоксидных, функциональными производными адамантана, наличие разработанных и освоенных технологий получения карбоновых кислот и аминов адамантана свидетельствуют об актуальности данного направления модификации.

**Цель работы.** Определение новых перспективных методов модификации эпоксидных полимеров функциональными производными адамантана.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить возможности модификации ЭП (базовый состав: эпоксидиановый олигомер + ангидридный отвердитель) ФПА;
- определить параметры структуры модифицированных ЭП и их свойства;
- провести испытания полученных модифицированных эпоксидных композиций и оценить

их эффективность для решения некоторых конкретных технических задач.

**Научная новизна работы.** Изучены эффекты структурной модификации ЭП моно- и дикарбоновыми кислотами адамантана. Установлено, что введение каркасных фрагментов изменяет молекулярные и топологические характеристики: уменьшает эффективную плотность узлов полимерной сетки и компактность макромолекулярного клубка, увеличивает эффективный диаметр макромолекулы.

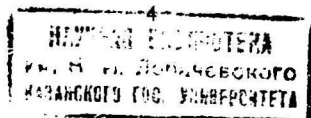
Выполнена идентификация составляющих рентгеновского аморфного гало модифицированных адамантанкарбоновыми кислотами ЭП.

Установлено, что изменение температуры стеклования ( $T_g$ ) при старении ЭП ангидридного отверждения коррелирует с изменением плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений.

Исследованы возможности и определены перспективные методы модификации эпоксидных полимеров функциональными производными адамантана, полученными на основе адамантанкарбоновых кислот (АКК), в частности адамантансодержащие имидазолины (АИ) и аллиловые эфиры АКК.

**Практическая ценность работы.** Установлена возможность использования ФПА на основе АКК для модификации ЭП ангидридного отверждения. Определены свойства модифицированных ЭП. Получены положительные результаты комплексных испытаний разработанных герметизирующих компаундов и клеев, обеспечивающих более высокие технологические и физико-механические свойства, чем у немодифицированных аналогов, в частности, увеличение когезионной прочности в 1.5 - 3.5 раза, адгезионной - в 2.0 - 2.5 раза, в большей степени при повышенных температурах (373-423 К). Материалы рекомендованы к внедрению в качестве связующих и клеев для ремонта металлических и полиэтиленовых трубопроводов (ТП), эксплуатируемых в сложных геологических условиях на предприятиях ОАО «Донецкоблгаз», а также в качестве компаундов-герметиков в изделиях радиоэлектронной аппаратуры взамен компаундов типа «Виксинт» на предприятиях электронной и электротехнической промышленности.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на: VI, VII научно-практических конференциях «Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений», 1992, 1995, Волгоград; конференции «Применение клеевых композиций в народном хозяйстве Украины», 1994, Евпатория; V конференции по химии и физической химии олигомеров, 1994, Черногоровка; XXXII конгрессе ENPRG,





1994, Брно; шестой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, 1997, Казань-Черноголовка; научных семинарах ИХВС НАН Украины 1992-95, Киев; научных семинарах КГАСА, 1998, 1999, Казань.

**Публикации.** По теме диссертационной работы имеется 13 публикаций, в том числе 5 статей, 7 тезисов докладов и патент РФ.

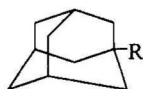
**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 170 наименований и приложения. Диссертация изложена на 150 страницах, включая 25 рисунков и 10 таблиц.

Первая глава носит характер литературного обзора и посвящена вопросам влияния химического строения и типов модификаторов, в том числе влияние введения объемных фрагментов адамантана, на структуру и физико-химические свойства ЭП. Рассмотрены особенности формирования ЭП при отверждении олигомеров по независимым механизмам. Во второй главе рассмотрены характеристики исходных веществ, методики получения и методы исследования полимеров и материалов. Третья и четвертая главы посвящены исследованиям химической модификации ЭП адамантансодержащими соединениями: моно- и дикарбоновые кислоты, а также аллиловые эфиры, имидазолиновые отвердители. Рассмотрены особенности строения ЭП с использованием кластерной модели, приводятся параметры и свойства, а также результаты разработки материалов и их внедрения.

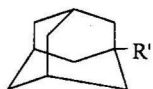
**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность д.х.н., профессору Привалко В.П. за участие в руководстве и полезные советы при выполнении данной работы.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных реагентов выбраны эпоксициановые олигомеры (ЭО) - ЭД-20, ЭД-22, блокполимер УП-563. Отвердители - малеиновый ангидрид (МА), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА), аминный катализатор УП-606/2, имидазолиновые отвердители типа УП-0636. Инициаторы - пероксиды бензоила (ПБ), дикумила (ПДК), лаурила, циклогексилперкарбонат, третбутилпербензоат. Модификаторы - аллиловый эфир адамантанкарбоновой кислоты (АЭАКК); диаллиловый эфир 1,3-адамантандикарбоновой кислоты; 1-адамантанкарбоновая кислота (МКК); 1,3-адамантандикарбоновая кислота (ДКК); адамантансодержащие имидазолины (АИ I-V), наработанные в лаборатории и опытным производством, имеющие следующее строение:



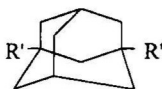
I



II

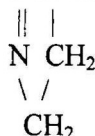


III



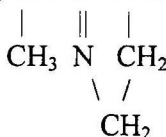
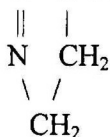
IV

где R - это  $-C-N-CH_2-CH_2-NH_2$



V

R'-это  $-C-N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH-C-N-CH_2-CH_2-NH_2$



Исследования проводили на композициях следующего состава (в массовых долях):

ЭП-1 ЭД-22 : ИМТГФА : УП-606/2 ( $K_{CT} = 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5$ ; содержание УП-606/2 - 0,1% от массы смеси). Режим отверждения: 393 К - 2 часа, 423 К - 3 часа, 443 К - 12 часов.

ЭП-2(1) - совмещение ЭД-20 с ДКК (получение блоксополимера) с последующим добавлением отверждающей композиции (ИМТГФА+УП-606/2).

ЭП-2(2) - смешивание ЭД-20 с отверждающей композицией (ИМТГФА+УП-606/2+ДКК).

ЭП-2(3) - совмещение ЭД-20 с МКК и отверждение композицией (ИМТГФА+УП-606/2).

Режим отверждения, определяли по данным ДСК: 353; 373 и 393 К - по 1ч; 423, 453 К по 3ч; 473 К-5ч.

ЭПА - эпокси-аллиловые композиции (АЭАКК : ЭД-22 : МА {40 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси} : ПДК {1.5 % от массы АЭАКК}) отличающиеся соотношением АЭАКК : ЭД-22. **70:30** - (ЭПА-1), (ЭПА-4), (ЭПА-7); **50:50** - (ЭПА-2), (ЭПА-5), (ЭПА-8); **30:70** - (ЭПА-3), (ЭПА-6), (ЭПА-9).

ЭПА(1-3) - режим отверждения: 393 К - 2 часа и 423 К - 3 часа.

ЭПА(4-6) - режим отверждения: 393 К - 2 часа, 423 К - 3 часа, 453 К - 2 часа, 493 К - 2 часа.

ЭПА(7-9) - режим отверждения: 353 К - 6 часов, 393 К - 2 часа, 423 К - 3 часа, 453 К - 2 часа, 493 К - 2 часа.

ЭПИА-ЭД и ЭПИА-ЭО - эпокси-имидазолиновые композиции.

ЭПИА-ЭД-0 - ЭД-22 : УП-0636 ( $K_{ст}=3.5$ ).

ЭПИА-ЭД(I-V) - ЭД-22 : АИ(I-V) ( $K_{ст}=2.3$ ).

ЭПИА-ЭО-0 - УП-563 : УП-0636 ( $K_{ст}=3.5$ ).

ЭПИА-ЭО(I-V) - УП-563 : АИ(I-V) ( $K_{ст}=2.3$ ).

В работе использованы методы ДСК, ИК-спектроскопия, ТМА, широкоугловое рентгеновское рассеивание, ДТА, деформационно-прочностные испытания, определение плотности кластерной сетки зацеплений -  $V_3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В последнее время при описании топологического уровня аморфных полимеров часто используются представления кластерной модели. Липатов Ю.С. с сотрудниками показали, что структура аморфных полимеров включает области локального порядка (кластеры), окруженные рыхлоупакованной матрицей. В рамках модели структура полимеров характеризуется плотностью сетки макромолекулярных зацеплений ( $V_3$ ) или сетки физических узлов кластеров. Кластерная модель предполагает наличие кластеров двух типов: имеющих относительно большую функциональность  $F$  (большое число сегментов в кластере) и поэтому более стабильных, а также кластеров с меньшими значениями  $F$ , которые удерживают рыхлоупакованную матрицу в стеклообразном состоянии.

Нами рассмотрена возможность применения указанной модели к базовой системе - ЭП-1. Использовали образцы ЭП двух серий. Испытания первой проводили непосредственно после отверждения, второй - после старения в атмосферных условиях (лабораторная комната) в течение трех лет. Для характеристики структуры использовали параметры  $v_c$  - плотность узлов химической сетки и  $V_3$ . Значение  $v_c$  рассчитывали по равновесному модулю упругости, который, как и  $T_g$  (температура стеклования), определяли из данных ТМА.

При старении  $v_c$  для большинства образцов уменьшается, а  $V_3$  увеличивается. В рамках кластерной модели наблюдаемое изменение структуры полимера можно трактовать как увеличение степени локального порядка, характеристикой которого служит величина  $V_3$ . Это указывает на тенденцию перехода к более равновесной структуре и уменьшение относительного флуктуационного свободного объема.

Величина  $T_g$  для состаренной композиции выше и в процессе старения  $V_3$  и  $T_g$  изменяются симбатно, в то время как между  $v_c$  и  $T_g$  такая простая связь отсутствует.

Следовательно,  $T_c$  зависит не только от  $v_c$ , но и определяется характеристиками надмолекулярной структуры ЭП.

Исследование влияния МКК и ДКК на структуру и свойства ЭП проводили на образцах ЭП-2, условия получения которых предполагали варианты различного расположения адамантного фрагмента: в случаях ЭП-2(1) и ЭП-2(2) - встраивание его двумя связями в сетку ЭП или образование кардовой структуры; в случае ЭП-2(3) - образование кардовой структуры с одной связью у фрагмента адамантана. Полимеры исследовали с применением ТМА и механических испытаний (сжатие).

Испытания на сжатие проводили с периодическим приложением нагрузки до деформаций, превышающих деформацию текучести. Для каждого нагружения рассчитывали величину коэффициента Пуассона  $\mu$  из известного соотношения:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)}, \quad (1)$$

где  $\sigma_T$  - предел текучести,  $E$  - модуль упругости. По величине  $\mu$  находили плотность узлов кластерной сетки макромолекулярных зацеплений  $V_3$ , что давало возможность построить зависимость  $E(V_3)$ . Экстраполяцией последней к  $V_3 = 0$  определяли модуль упругости рыхлоупакованной матрицы  $E_{pm}$ . Наиболее значительное изменение  $E_{pm}$  по сравнению с немодифицированным ЭП у системы ЭП-2(2). Самая жесткая матрица у ЭП-2(1), когда вероятность встраивания фрагментов адамантана в сетку ЭП обеими связями наибольшая.

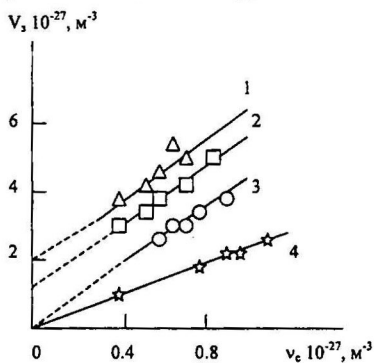


Рис. 1 Зависимости плотности кластерной сетки зацеплений от плотности сетки химических узлов 1 - ЭП-2(1), 2 - ЭП-2(2), 3 - ЭП-2(3), 4 - ЭП-1.

Для немодифицированных ЭП, как и для модифицированных карбоновыми кислотами наблюдается линейный рост  $V_3$  при увеличении  $v_c$  (рис. 1). Однако экстраполяция зависимостей к  $v_c=0$  не всегда приводит к нулевой величине  $V_3$ . Это позволяет

предположить присутствие у рассматриваемых систем дополнительной сетки физических зацеплений, образованных за счет взаимодействий объемных адамантановых фрагментов.

Объемные фрагменты, встраивающиеся двумя связями в сетку ЭП наименее подвижны и склонны к образованию физических зацеплений, способствующих созданию наиболее жесткой рыхлоупакованной матрицы по сравнению с другими вариантами расположения фрагментов.

Механические свойства при модификации меняются в широких пределах, однако топологический уровень структуры в случае рассматриваемых систем (ЭП-2) не определяет однозначно их свойства. Изменения в свойствах ЭП, вызываемые введением АКК, в значительной мере зависят от надмолекулярной структуры. При этом тах значения  $V_2$  достигаются при малых концентрациях (С) АКК (до 5%), причем положение вершины тах  $V_2$  совпадает с  $\min E$ , т.е. имеет место определенное соответствие между  $V_2(C)$  и  $E(C)$ . На этом основании можно сделать вывод о том, что формирование кластерной сетки при малых значениях С происходит в основном за счет стабильных кластеров, при больших С - нестабильных. Это обусловлено усилением стерических помех с ростом концентрации АКК.

Изучение формы рентгеновских гало позволило установить, что у модифицированных ЭП – три составляющих (у немодифицированных – две). Это рыхлоупакованная матрица и два типа кластеров. В табл. 1 приведены значения величины брегговского интервала  $d$ , рассчитанные по положению вершины гало и его компонент  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ , выделенных после обработки дифрактограмм, а также соответствующие им амплитудные  $I^a$  и интегральные  $I^i$  интенсивности. Естественно связать компоненту гало, которой соответствует наибольшее значение брегговского интервала -  $d_1$ , с рыхлоупакованной матрицей. В этом случае  $d_2$  и  $d_3$  характеризуют сетку физических зацеплений. Поскольку значения  $d_2$  у ЭП-1, ЭП-2(2) и ЭП-2(3) достаточно близки (особенно при небольших концентрациях модификатора), этот параметр может быть отнесен к зацеплениям (кластерам), образованным сегментами ЭП. Тогда  $d_3$  соответствует сетке физических зацеплений, сформированной за счет взаимодействия адамантановых фрагментов. Для всех ЭП наблюдался рост  $I_1^a$  - амплитудной интенсивности первой составляющей, по мере увеличения  $\phi_{\text{рм}}$  (доли рыхлоупакованной матрицы). Это означает усиление искажения идеальной структуры. Увеличение степени разупорядочения структуры ЭП, характеризуемое ростом  $I_1^a$ , сопровождается повышением относительного флуктуационного свободного объема -  $f_c$ ,

который также является характеристикой беспорядка. Наблюдаемые различия в рассматриваемых зависимостях  $f_c(I_1^a)$  (рис.2) позволяют предположить, что при одинаковом уровне беспорядка структуры адамантановые фрагменты в ЭП-2(2) и ЭП-2(3) образуют в рыхлоупакованной матрице кластеры с более плотной упаковкой. Зависимость модуля упругости рыхлоупакованной матрицы от величины бреговского интервала ( $d$ ) в целом хорошо описывается прямой линией. При этом  $E_{pm}$  экстраполируется к нулю при  $d_1 \approx 4 \text{ \AA}$ , то есть при значениях  $d_1 \approx d_2$ . Иначе говоря, модуль рыхлоупакованной матрицы обращается в нуль при условии плотной упаковки указанной структурной компоненты.

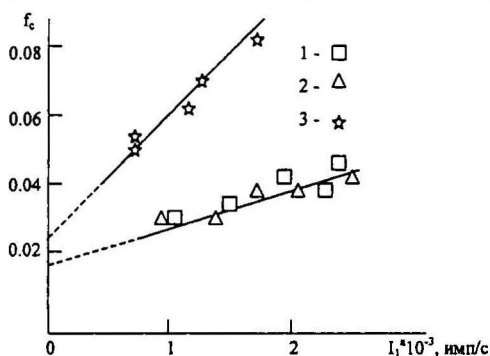


Рис.2 Зависимость относительного флуктуационного свободного объема от амплитудной интенсивности: 1 - ЭП-2(2), 2 - ЭП-2(3), 3 - ЭП-1.

Вероятно, адамантановые фрагменты, хотя и изменяют строение цепи, непосредственно не входят в области локального порядка, образованные фрагментами эпоксидной полимерной сетки. Увеличение концентрации модификатора приводит к росту  $d_2$  (табл. 1). Образование кластеров из сегментов при большем расстоянии между осями последних означает, что формирование локального порядка по мере роста  $C$  облегчается. Наблюдается корреляция между параметрами  $I_2^a$  и  $d_2$ . Зависимость  $d_3(C)$  показывает, что в областях малых  $C$  увеличение концентрации модификатора и соответствующее ему снижение  $v_c$  приводят к заметному облегчению условий формирования сетки адамантановых фрагментов - она может формироваться при все больших значениях  $d_3$ . Однако при  $C > 5\%$  рост  $d_3$  прекращается и наблюдается некоторое снижение этого параметра, свидетельствующее об обратном эффекте. Таким образом при  $C < 5\%$  недостаток адамантановых фрагментов затрудняет создание стабильных кластеров, а при  $C > 5\%$  их избыток создает стерическое препятствие указанному процессу.

Таблица 1

## Влияние концентрации модификатора на рентгеновские характеристики ЭП

ЭП	С, %	d	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> <sup>a</sup>	I <sub>2</sub> <sup>a</sup>	I <sub>3</sub> <sup>a</sup>	I <sub>1</sub> <sup>н</sup>	I <sub>2</sub> <sup>н</sup>	I <sub>3</sub> <sup>н</sup>
		А				10 <sup>-3</sup> имп/с				отн. ед		
1	0	4.76	4.84	3.86	-	1.65	1.22	0.67	-	7.7	6.8	-
2(2)	1	5.0	5.07	3.86	3.03	1.86	1.53	0.96	0.14	10.2	7.9	0.3
	2.5	4.66	4.55	-	3.18	1.91	1.84	-	0.41	15.6	-	2.1
	5	5.05	5.04	4.21	3.52	2.12	1.75	0.79	0.57	11.5	3.9	3.3
	10	4.93	4.76	-	3.31	1.98	1.99	-	0.42	8.3	-	0.8
	15	4.98	5.15	4.27	3.34	1.92	2.12	1.45	0.44	4.3	3.0	0.6
2(3)	1.4	4.78	4.89	4.05	3.29	1.8	1.63	0.47	0.17	14.6	2.6	0.4
	2.9	4.83	4.91	3.96	3.09	1.7	1.69	0.47	0.25	11.6	1.4	0.5
	4.3	4.98	4.83	-	3.16	2.37	2.21	-	0.75	18.1	-	4.4
	9.2	5.19	5.12	3.95	-	1.97	1.88	0.47	-	13.5	3.0	-
	13.2	5.28	5.36	4.54	3.45	2.06	1.43	0.11	0.25	7.6	6.6	1.3

Следовательно, сетка макромолекулярных зацеплений, формируемая адамантановыми фрагментами, по своим энергетическим характеристикам является промежуточной между кластерной сеткой ЭП и сеткой зацеплений.

Нами рассмотрены варианты модификации ЭП аллиловыми эфирами адамантана. При выборе условий получения эпокси-аллиловых полимеров (ЭПА) показана возможность достижения достаточно высокого уровня свойств полимеров при равных соотношениях аллилового эфира к эпоксиолигомеру (ЭО) и содержания отвердителя МА, равном 40 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси олигомеров. При равном соотношении аллилового эфира и ЭО количество МА соответствует значению, близкому к расчетному для ЭО, а при изменении соотношения соответственно менялись и условия взаимодействия эфира и ЭО с МА. Уровень свойств полученных полимеров свидетельствует о существенном влиянии режима отверждения: при ограничении режима отверждения температурой 423 К (ЭПА- 1, 2, 3) получены достаточно хрупкие (для горячего отверждения) полимеры с невысокими показателями, а введение стадий отверждения при 453 К и 493 К обеспечивает существенное увеличение характеристик (выше, чем у ЭП, отверждаемых ФА, МА, изомТГФА). Для этой группы полимеров (ЭПА-4, 5, 6) характерен не только достаточно

высокий уровень адгезионных свойств при 293 К, но и их сохранение при температуре 423К. Для оптимальной рецептуры в случае ЭПА-5:  $T_c = 453$  К, прочность при сдвиге  $\tau_s^{20} = 14.5$  МПа,  $\tau_s^{150} = 12.5$  МПа, прочность при равномерном отрыве  $\sigma_{po}^{20} = 32$  МПа и  $\sigma_{po}^{150} = 26.5$  МПа, температура начала деструкции  $T_{нд} = 543$  К и  $T_{max} = 673$  К.

Для ЭПА-7...9 (табл. 2), обладающих лучшим комплексом свойств, дополнительно к адгезионным (а) были определены и когезионные свойства ( $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$ ), а также основные параметры топологической структуры сетчатых полимеров  $v_c$  и  $V_3$  (б). Анализ структуры ЭП с позиций кластерной модели аморфных полимеров позволяют также сделать предположение об эффекте разрыхления структуры у ЭПА-7 и ЭПА-9, сопровождающемся уменьшением  $T_c$ . Наиболее высокие свойства ЭПА-8 ( $T_c$ ,  $\sigma_p$ ), очевидно, обусловлены совокупным вкладом химической и физической сеток ( $v_c = 5.5 \cdot 10^{-26} \text{ м}^{-3}$  и  $V_3 = 9.5 \cdot 10^{-27} \text{ м}^{-3}$ ).

**Влияние режима отверждения и соотношения  
исходных компонентов на свойства ЭПА**

Таблица 2 (а)

ЭПА	Режим отвержд	$T_c$ , °C	$H_b$ , МПа	Адгезионные св-ва, МПа			
				$\tau_s^{20}$	$\sigma_{po}^{20}$	$\tau_s^{150}$	$\sigma_{po}^{150}$
7	353К-6ч	110	160	18.0	38.0	2.5	4.0
8	393К-2ч 423К-3ч	165	145	15.5	35.0	12.5	26.0
9	453К-2ч 493К-2ч	130	130	13.0	26.0	5.0	13.0

\*) ПДК - 1.5 % от содержания аллилового эфира

\*\*) для  $\tau_s$  - склеиваемые субстраты "стеклопластик-стеклопластик"

для  $\sigma_{po}$  - "алюминий-алюминий"

**Свойства и топологические характеристики ЭПА**

Таблица 2(б)

ЭПА	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$v_c \cdot 10^{-26}$ , $\text{м}^{-3}$	$V_3 \cdot 10^{-27}$ , $\text{м}^{-3}$
7	45.0	0.8	4.8	5.8
8	62.5	1.2	5.5	9.5
9	55.8	1.8	8.5	3.5

Для оценки возможностей увеличения эластичности полимеров с использованием модификаторов в составе отверждающей системы выбран класс эластичных среднеактивных имидазолиновых отвердителей типа УП-0636 и рассмотрены два варианта отверждения эпоксидиановых олигомеров: ЭД-22 (жесткий вариант - с ароматическими



фрагментами бисфенола А, содержание эпоксидных групп  $\approx 20\%$ , ММ 380-400) и блокполимера УП-563 (эластичный вариант, продукт взаимодействия ЭД-20 с алифатическим олигоэфиром УП-554, содержание эпоксидных групп  $\approx 8\%$ , ММ 800 - 1000). Эти варианты сравнивали с модифицированными ЭП, для отверждения которых применяли адамантансодержащие имидазолины, синтезированные ранее на основе монодихлоробеновой и диуксусной кислот адамантана (АИ-I...V). Имидазолины проявляют большую активность при отверждении ЭО, чем имидазолины УП-0636: время гелеобразования имидазолинов (III - V) при 293 К составляет 110 - 180 мин., а при 308 - 313К отверждение завершается полностью за 2 - 3 часа. Сравнительная оценка когезионных и адгезионных свойств ЭП показала целесообразность использования адамантансодержащих имидазолинов для модификации ЭП.

**Свойства ЭПИА-ЭД (жесткий вариант)**

**Таблица 3 (а)**

Полимер	$T_{испыт}$ , К	$\epsilon_p$ , %	$V_3 \cdot 10^{-27}$ , м <sup>-3</sup>	$v_c \cdot 10^{-27}$ , м <sup>-3</sup>	$H_p$ , МПа
ЭПИА-ЭД-0	293	2.5	1.6	0.57	140
ЭПИА-ЭД-I	293	3.8	14.5	1.6	125
ЭПИА-ЭД-II	293	6.0	12.8	1.45	115
ЭПИА-ЭД-III	293	5.4	11.5	1.4	120
ЭПИА-ЭД-IV	293	4.2	11.0	1.3	130
ЭПИА-ЭД-V	293	4.5	11.2	1.32	135

**Свойства ЭПИА-ЭО (эластичный вариант)**

**Таблица 3 (б)**

Полимер	$T_{испыт}$ , К	$\epsilon_p$ , %	$V_3 \cdot 10^{-27}$ , м <sup>-3</sup>	$v_c \cdot 10^{-27}$ , м <sup>-3</sup>
ЭПИА-ЭО-0	293	55.0	1.1	0.25
ЭПИА-ЭО-I	293	121.0	9.5	0.88
ЭПИА-ЭО-II	293	155.0	11.2	0.92
ЭПИА-ЭО-III	293	66.0	8.8	1.1
ЭПИА-ЭО-IV	293	33.0	8.0	1.25
ЭПИА-ЭО-V	293	35.0	7.5	1.3

Использование имидазолинов (I...V), сочетающих в своем строении объемные каркасные фрагменты, циклические имидазолиновые и алифатические звенья, позволило увеличить эластичность полимеров ( $\epsilon$ ) в 1.5-2.0 раза, когезионные свойства ( $\sigma_p$ ,  $\sigma_{p0}$ ) - в 2.0-2.5 раза и адгезионные свойства ( $\tau_a$ ,  $\sigma_{p0}$ ) - в 1.3-2.0 раза. Кроме увеличения исходного уровня свойств при 293 К, увеличился и температурный интервал сохранения конструкционной прочности (373 - 423 К), что, очевидно, обусловлено вкладом каркасных фрагментов адамантана в химическую ( $v_c$ ) и физическую ( $V_3$ ) сетку связей (табл. 3(б)).

Анализируя свойства полученных ЭП по "жесткому" и "эластичному" вариантам, можно отметить ряд особенностей данных полимерных систем. Введение жестких каркасных фрагментов адамантана в составе эластичных имидазолинов приводит к увеличению эластичности и в "жестком" ( $\epsilon = 3.8 - 6 \%$ ) и в "эластичном" ( $\epsilon = 66 - 125 \%$ ) вариантах модификации. Причем, если для "жесткой" матрицы это увеличение имеет место для всех адамантансодержащих имидазолинов (I...V), то для "эластичной" - увеличение наблюдается только для структур I и II ( $\epsilon = 120 - 125 \%$ ) и в меньшей степени для III ( $\epsilon = 66 \%$ ). В целом оба варианта обладают комплексом свойств, превосходящих свойства ранее известных и применяемых имидазолинов.

В условиях эксплуатации трубопроводов в «сложных грунтах», когда из-за наличия проработанных участков пород могут существенно возрасти локальные нагрузки на клеевые соединения, необходимо применять клеи, сочетающие адгезионную и когезионную прочность с высокими упруго-деформационными свойствами -  $\epsilon = 3.5\%$  и более. Такие клеи (типа ЭКА) были разработаны нами на основе рассмотренных выше вариантов модифицированных эпоксидных композиций ЭПИА-ЭД и ЭПИА-ЭО. Они рекомендованы (заключение в приложении) для локального ремонта методом бандажирования полиэтиленовых и металлических ТП в условиях закладки и эксплуатации их в «сложных грунтах» на предприятиях ОАО «Донецкоблгаз». Разработаны эластичные компаунды-герметики взамен компаундов типа «Виксинт» и оптические клеи, рекомендованные к внедрению на предприятиях радиоэлектронной и электротехнической промышленности.

### ВЫВОДЫ

1. Результаты исследований модификации эпоксидных композиций реакционноспособными адамантансодержащими соединениями на примере адамантанкарбоновых кислот и их производных показали, что введение фрагментов адамантана позволяет регулировать свойства эпоксидных полимеров. Определены наиболее перспективные пути модификации свойств ЭП функциональными производными адамантана.
2. Установлено, что введение каркасных фрагментов адамантана увеличивает неоднородность структуры, одновременно оказывая влияние на молекулярные и топологические характеристики: уменьшает эффективную плотность узлов полимерной сетки и компактность макромолекулярного клубка, увеличивает эффективный диаметр макромолекулы.

3. В рамках кластерной модели структуры аморфных полимеров выполнена идентификация составляющих рентгеновского аморфного гало модифицированных адамантанкарбонowymi кислотами эпоксидных полимеров и экспериментально подтверждено существование в них рыхлоупакованной матрицы и областей локального порядка.
4. Исследована взаимосвязь между температурой стеклования и структурой ЭП при их тепловом старении. Установлено, что изменение  $T_g$  при старении ЭП ангидридного отверждения коррелирует с изменением плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений.
5. Показана возможность получения модифицированных ЭП при одновременном отверждении эпоксициановых олигомеров и полимеризации аллиловых производных адамантана при отверждении ЭО адамантансодержащими отвердителями. Определены свойства модифицированных ЭП. Выяснено, что наиболее эффективно сочетание жестких фрагментов адамантана с алифатическими цепями релаксаторов (в случае использования адамантансодержащих имидазолиновых отвердителей). Это позволило увеличить в 1.5-2 раза когезионные и адгезионные характеристики полимеров, повысить их работоспособность (сохранение конструкционной прочности) при повышенных температурах (от 373 до 473К).
6. Полученные данные по химической модификации эпоксидных композиций адамантансодержащими соединениями использованы при создании ряда модифицированных эпоксидных материалов, получен патент РФ. На основании полимеров ЭПИА-ЭД и ЭПИА-ЭО разработаны, опробованы на предприятиях ОАО «Донецкоблгаз» и рекомендованы к внедрению клеи для ремонта металлических и полиэтиленовых трубопроводов, эксплуатируемых в экстремальных условиях: при прокладке их на «подработанных» участках и в «сложных грунтах»; разработаны и испытаны эластичные эпоксидные компаунды-герметики взамен кремнийорганических компаундов типа «Виксинт», превосходящие последние по когезионной ( $\sigma_p$ ) и адгезионной ( $\sigma_{p0}$  и  $\tau_a$ ) прочности, работоспособные до 373-423К. Компаунды-герметики рекомендованы НИИ комплексной автоматизации к расширенным испытаниям на предприятиях радиоэлектронной и электротехнической промышленности.

**Основное содержание работы изложено в публикациях:**

1. Строганов В.Ф., Савоськин В.М., Строганов И.В., Никифорова В.С. Синтез аллилового

- эфира адамантанкарбоновой кислоты, получение алиловых и эпокси-алиловых полимерных систем// Тезисы докладов VI научно-практической конференции «Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений»- Волгоград, -1992, - С. 172.
2. Строганов В.Ф., Савоськин В.М., Строганов И.В. Диаллиловый эфир 1,3-адамантандикарбоновой кислоты, гомо- и сополимеры на его основе// Тезисы докладов VI научно-практической конференции «Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений» - Волгоград, -1992, - С. 173.
  3. Строганов И.В., Белошенко В.А. Влияние модификации адамантан карбоновыми кислотами эпоксидных композиций ангидридного отверждения// Тезисы докладов конференции «Применение клеевых композиций в народном хозяйстве Украины» - Евпатория, -1994, -С.75.
  4. Строганов И.В., Привалко В.П., Строганов В.Ф., Белошенко В.А. Влияние давления на полимеризацию алилового мономера в смеси с эпоксидным олигомером// Тезисы V международной конференции по химии и физической химии олигомеров, - Черноголовка, -1994, -С.93.
  5. Beloshenko V.A., Privalko V.P., Stroganov V.F., Stroganov I.V. Synthesis of interpenetrating polymer networks by using high hydrostatic pressure// Book of abstracts XXXII Annual Meeting of the European High Pressure Research Group «High pressure in material science and geoscience» - Brno, -1994, -P.46.
  6. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Строганов И.В., Строганов В.Ф. Свойства рыхлоупакованной матрицы эпоксидных полимеров, модифицированных адамантанкарбоновыми кислотами// Физика и техника высоких давлений. - 1994. - № 3-4, -С.113-116.
  7. Белошенко В.А., Строганов И.В., Строганов В.Ф. Структура и свойства эпоксидных полимеров, модифицированных адамантанкарбоновыми кислотами// Тезисы докладов VII научно-практической конференции «Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений» - Волгоград, -1995, - С.73.
  8. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Строганов И.В., Строганов В.Ф. Модификация эпоксидных полимеров адамантанкарбоновыми кислотами// Физика и техника высоких давлений. - 1995. -№ 2, -С.75-80.
  9. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Строганов И.В., Липатов Ю.С. Взаимосвязь между изменением  $T_g$  и структурой сетчатых полимеров при естественном старении// Доклады

НАН Украины. - 1995. - №10, -С.117-118.

- 10.Белошенко В.А., Козлов Г.В., Строганов И.В. Влияние фрагментов адамантана на структуру эпоксидных полимеров// Украинский химический журнал. - 1996, - т.62, -№8, - С. 142-144.
- 11.Строганов И.В., Белошенко В.А., Михальчук В.М.. Модификация эпоксидных олигомер-полимерных систем каркасными структурами// Тезисы VI международной конференции по химии и физической химии олигомеров, -Черноголовка-Казань, -1997, - С.63.
- 12.Белошенко В.А., Козлов Г.В., Строганов И.В.. Исследование структуры эпоксидных полимеров, модифицированных адамантанкарбоновыми кислотами// Физика и техника высоких давлений. - 1997, -т.7, -№3, -С.62-71.
- 13.Пат. РФ. Оптический клей. № 2141489 БИ 1999, № 32 Амирова Л.М., Сахабиева Э.В., Строганов И.В., Михальчук В.М.

Соискатель



Строганов И.В.

Корректura автора

---

Подписано в печать 13.03.00<sub>2</sub>.

Формат 60х84/16

Заказ 119. Печать RISO

Объем 1.0 усл.-печ.л.

Тираж 80 экз. Бумага тип. № 1

Учетн.-изд.л. 1.0

---

Печатно-множительный отдел КГАСА

Лицензия № 03/380 от 16.10.95.

420043, Казань, Зеленая, 1





